Rec'd PGT/PTO 0 7 MAR 2005

ATENT COOPERATION TREATY

# **PCT**



### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 202em03.wo	FOR FURTHER ACTION See Notification Preliminary	cation of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/008266	International filing date (day/month/year) 26 July 2003 (26.07.2003)	Priority date (day/month/year) 07 September 2002 (07.09.2002)	
International Patent Classification (IPC) or r C08F 6/00	national classification and IPC	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Applicant	CELANESE EMULSIONS GMBH		
2. This REPORT consists of a total of  This report is also accompar amended and are the basis for 70.16 and Section 607 of the	sheets, including this cover		
3. This report contains indications relating to the following items:  I Basis of the report  II Priority  III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability  IV Lack of unity of invention  V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement  VI Certain documents cited  VII Certain defects in the international application  VIII Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 06 February 2004 (06.0	Date of completion 13 D	of this report December 2004 (13.12.2004)	
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	Telephone No.	

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (July 1998)

Translation



### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

# International application No. PCT/EP2003/008266

I. Basis of the report					
1. With regard to the elements of the international application:*					
[		the international application as originally filed			
Ī	$\boxtimes$	the desc	ription:	•	
_		pages	1-24	, as originally filed	
		pages		, filed with the demand	
		pages	, filed with the letter of		
-	$\boxtimes$	the clair	ms:		
,		pages		, as originally filed	
		pages	, as amended (togethe	er with any statement under Article 19	
		pages		, filed with the demand	
		pages	1-24 , filed with the letter of	25 November 2004 (25.11.2004)	
		the drav	wings:		
		pages		, as originally filed	
		pages			
		pages	, filed with the letter of		
	$\Box$	the seque	ence listing part of the description:		
		pages		as originally filed	
		pages			
		pages	, filed with the letter of		
<ol> <li>With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in we the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.         These elements were available or furnished to this Authority in the following language</li></ol>					
1		furnished subsequently to this Authority in written form.			
	furnished subsequently to this Authority in computer readable form.				
		intern	statement that the subsequently furnished written sequence listing does national application as filed has been furnished.		
	Ш		tatement that the information recorded in computer readable form is identic furnished.	al to the written sequence listing has	
4.	. [	The a	mendments have resulted in the cancellation of:		
			the description, pages		
			the claims, Nos.		
			the drawings, sheets/fig		
5	. 🗀		eport has been established as if (some of) the amendments had not been made, d the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**		
	in t	this repo	t sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an inv rt as "originally filed" and are not annexed to this report since they do	ritation under Article 14 are referred to not contain amendments (Rule 70.16	
•		! 70.17). • replace:	ment sheet containing such amendments must be referred to under item $\it 1$ and an	nexed to this report.	

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

Internation No.
PCT/EP 03/08266

v.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
1	citations and explanations supporting such statement

Statement			
Novelty (N)	Claims	6,9	YES
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	Claims	1-5,7,8,10-24	NO
Inventive step (IS)	Claims	6,9	YES
mvenuve step (10)	Claims	1-5,7,8,10-24	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-24	YES
industrial approved to ()	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

### 1. Prior art

This report makes reference to the following documents:

D1: EP-A-1 199 315 (ROHM & HAAS) 24 April 2002 (2002-04-24)

D2: EP-A-1 199 316 (ROHM & HAAS) 24 April 2002 (2002-04-24)

D3: US-A-5 087 676 (HEIDER LOTHAR ET AL) 11 February 1992 (1992-02-11).

### 2. Amendments

Amendments - PCT Article 34(2)(b)

The amendments made by the applicant to the set of claims meet the requirements of PCT Article

34(2)(b).

### Novelty of claims 1-24

### 3.1. Novelty over D1

The claimed subject matter according to independent claim 1 lacks novelty within the meaning of PCT Article 33(2). It is correct that, according to D1, water-soluble and water-insoluble oxidation agents are used (D1: [0011], [0012]). This case is not, however, excluded from amended claim 1 of the

present application. According to amended claim 1 of the present application, at least one oxidation agent selected from among perester, percarbonate or perketal has to be used. According to page 7, lines 6-9 of the present application, straight-chained alkyl groups with a chain length of C<sub>1</sub> to C<sub>22</sub> come under consideration as possible substituents for the peresters, percabonates and perketals. That means that the present application is by no means restricted to the use of an oil-soluble oxidation agent. The claimed additional treatment is nothing other than a further polymerization and can therefore also be carried out under the same conditions.

Passages [0011] and [0012] of D1 are therefore prejudicial to the novelty of the subject matter of the amended claims 1-5, 7, 8 and 10-24.

### 3.2. Novelty over D2

The claimed subject matter according to independent claim 1 also lacks novelty over D2 within the meaning of PCT Article 33(2).

D2 explicitly describes a method for reducing the residual monomer content (D2: [0001], [0002], [0014], [0020], claim 5). It is correct that an additional aim is to achieve a low formaldehyde content. This, however, does not contradict the disclosure of the present application. The claimed additional treatment is nothing other than an additional polymerization and can therefore also be carried out under the same conditions, meaning that the same reaction conditions as those indicated for producing the emulsion polymer also apply. Passages [0001], [0002], [0008], [0010] - [0012] and [0014] of D2 are therefore prejudicial to the novelty of

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT



the subject matter of the amended claims 1-4, 7, 8 and 10-24.

### 3.3. Novelty over D3

The claimed subject matter according to independent claim 1 also lacks novelty over D3 within the meaning of PCT Article 33(2).

D3 explicitly describes a method for reducing the residual monomer content (D3: claim 8). According to the teaching of D3, both water-soluble and oilsoluble oxidation agents can be used. The explicitly described benzoyl peroxide (D3: column 2, lines 61-62) is an oil-soluble compound. Furthermore, the claims of the present application are by no means restricted to oil-soluble oxidation agents. The claimed additional treatment is nothing other than a further polymerization and can therefore also be carried out under the same conditions, meaning that the same reaction conditions as those indicated for producing the emulsion polymer also apply. D3 expressly mentions that the additional treatment can be carried out at low temperatures (D3: column 5, lines 14-30).

The following passages of D3 are therefore prejudicial to the novelty of the subject matter of amended claims 1-4, 7, 8 and 11-24: column 2, line 57 to column 3, line 15, and column 4, line 54 to column 5, lines 4-30.

### 3.4. Claims 6 and 9

The subject matter of amended claims 6 and 9 is therefore novel over the cited prior art, D1, D2 and D3, within the meaning of PCT Article 33(2).

### INTERNATIONAL PRELIMARY EXAMINATION REPORT

- 4. Inventive step
- 4.1. Claims 1-5, 7, 8 and 10-24

  The inventive step of claims 1-5, 7, 8 and 10-24

  cannot be considered as long as the novelty of these
  claims has not been established.
- 4.2. Claims 6 and 9

The closest prior art is D1. D1 describes additional treatment methods involving the addition of percarbonates or peresters as oxidation agents in order to reduce the residual monomer content. The problem to be solved is that of providing a further method for reducing the residual monomer content in aqueous polymer dispersions. The applicant solves the problem by adding perketals as an oxidation agents (amended claim 6) or by using a mixture of 2-hydroxy-2-sulfinate acetic acid disodium salt (50-60 percent by weight), sodium sulfite (30-35 percent by weight), and 2-hydroxy-2sulfonate acetic acid disodium salt (10-15 percent by weight) as a reducing agent. Neither D1, which is the closest prior art, nor a combination of D1 with D2 and/or D3 describes such solutions to the problem. Therefore, the subject

4.3. Since the applicant did not, however, restrict himself to the subject matter of claims 6 and 9, inventive step could not be established for the entire set of claims. Consequently, the application in its entirety does not meet the requirements of PCT Article 33(3).

matter of claims 6 and 9 appears to be inventive

within the meaning of PCT Article 33(3).

## INTERNATIONAL PRELIMARY EXAMINATION REPORT



- 5. Industrial applicability

  The industrial applicability of the invention

  pursuant to PCT Article 33(4) is established in the

  field of the production of polymers free of residual

  monomers.
- 6. The application does not meet the requirements of PCT Article 33(1).

# Rec'd PCT/PTO 0 7 MAR 2005

### VERTRAG ÜBER **ENTERNATIONALE** ZUSAMI GEBIET DES PATENTWESENS

## **PCT**

REC'D 1 5 DEC 2004

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

10/527178

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 202em03.wo	WEITERES VORGE	HEN siehe Mittellung vorläufigen Prü	über die Übersendung des internationalen fungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/08266	Internationales Anmeldeda 26.07.2003	atum <i>(TagMonatVJahr)</i>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 07.09.2002	
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F6/00				
Anmelder CELANESE EMULSIONS GMBH et al				
Dieser internationale vorläufige Problem       beauftragten Behörde erstellt und	<ol> <li>Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</li> </ol>			
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesa	2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Biätter einschließlich dieses Deckblatts.			
und/oder Zeichnungen, die g	und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum			
Diese Anlagen umfassen insgesa	ımt 6 Blätter.			
3. Dieser Bericht enthält Angaben z	3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:			
l ⊠ Grundlage des Besch	eids			
· II □ Priorität				
III   Keine Erstellung eine	s Gutachtens über Neuhe	eit, erfinderische Tätig	keit und gewerbliche Anwendbarkeit	
IV 🗆 Mangelnde Einheitlich	Einheitlichkeit der Erfindung			
V 🛭 Begründete Feststellu gewerblichen Anwend	Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung			
VI □ Bestimmte angeführte	VI 🛘 Bestimmte angeführte Unterlagen			
-	er internationalen Anmeld	ung		
VIII   Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung				
Datum der Einrelchung des Antrags Datum der Fe			ng dieses Berichts	
06.02.2004		13.12.2004		
Name und Postanschrift der mit der interna beauftragten Behörde	tionalen Prüfung	Bevollmächtigter Bedie	ensteter	
Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Gold, J Tel. +49 89 2399-8413	The state of the s	

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER **PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08266

I.	Grundl	age	des	Ber	ichts
----	--------	-----	-----	-----	-------

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)):

	Bes	Beschreibung, Seiten		
	1-24	4	in der ursprünglich eingereichten Fassung	
	Anc	sprüche, Nr.		
	1-24	4	eingegangen am 26.11.2004 mit Schreiben vom 25.11.2004	
2.	Hinsichtlich der <b>Sprache</b> : Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofe unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.			
	Die eing	Bestandteile standen gereicht; dabei hande	der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache It es sich um:	
		die Sprache der Übe (nach Regel 23.1(b))	rsetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist	
		die Veröffentlichungs	ssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).	
		die Sprache der Übe	rsetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht gel 55.2 und/oder 55.3).	
3.	Hins inte	sichtlich der in der inte rnationale vorläufige l	ernationalen Anmeldung offenbarten <b>Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz</b> ist di Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:	
in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.			n Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.	
		zusammen mit der ir	nternationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.	
			hträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.	
bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.				
		Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.		
		Die Erklärung, daß d	lie in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen tsprechen, wurde vorgelegt.	
4.	Auf	grund der Änderunge	n sind folgende Unterlagen fortgefallen:	
		Beschreibung,	Seiten:	
		Ansprüche,	Nr.:	
		Zeichnungen,	Blatt:	
5.		angegebenen Grund	ne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den en nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich ng hinausgehen (Regel 70.2(c)).	
		(Auf Ersatzblätter, di	e solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht	

beizufügen.)

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08266

- 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
- V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 6,9

Nein: Ansprüche 1-5,7,8,10-24

Erfinderische Tätigkeit (IS) Ja: Ansprüche 6,9

Nein: Ansprüche 1-5,7,8,10-24

Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) Ja: Ansprüche: 1-24

Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

### Zu Punkt V.:

Begründete Stellungnahme im Sinne von Artikel 35(2) PCT und Regel 70.6 PCT im Hinblick auf Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit; Zitate und Erklärungen zur Stützung dieser Stellungnahme.

#### 1. Stand der Technik

In diesem Bericht werden die folgenden Dokumente zitiert:

D1: EP-A-1 199 315 (ROHM & HAAS) 24. April 2002 (2002-04-24)

D2: EP-A-1 199 316 (ROHM & HAAS) 24. April 2002 (2002-04-24)

D3: US-A-5 087 676 (HEIDER LOTHAR ET AL) 11. Februar 1992 (1992-02-11)

#### 2. Änderungen

Änderungen - Artikel 34(2)(b) PCT Die von der Anmelderin durchgeführten Änderungen im Anspruchssatz erfüllen die Erfordernisse des Artikels 34(2)(b) PCT.

#### 3. Neuheit der Ansprüche 1-24

### 3.1. Neuheit gegenüber D1

Der beanspruchte Gegenstand gemäß unabhängigem Anspruch 1 ist nicht neu im Sinne von Artikel 33(2) PCT. Es ist korrekt, daß gemäß D1 wasserlösliche und wasserunlösliche Oxidationsmittel verwendet werden (D1: [0011], [0012]). Dieser Fall wird jedoch in geändertem Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung nicht ausgeschlossen. Gemäß geändertem Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung muß mindestens 1 Oxidationsmittel, ausgewählt aus Perester, Percarbonat oder Perketal, eingesetzt werden. Laut Seite 7/Zeilen 6-9 der vorliegenden Anmeldung kommen geradkettige Alkylreste mit einer Kettenlänge von C, bis C22 als mögliche Substituenten für die Perester, Percarbonate und Perketale in Betracht. Das heißt, die vorliegende Anmeldung ist keinesfalls nur auf den Einsatz eines öllöslichen Oxidationsmittels beschränkt. Die beanspruchte Nachbehandlung ist nichts anderes als eine weitere Polymerisation und kann deshalb auch unter denselben Bedingungen durchgeführt werden.

Die Passagen [0011] und [0012] des Dokumentes D1 sind somit neuheitsschädlich für den Gegenstand der geänderten Ansprüche 1-5, 7, 8 und 10-24.

### 3.2. Neuheit gegenüber D2

Der beanspruchte Gegenstand gemäß unabhängigem Anspruch 1 ist auch nicht neu im Sinne von Artikel 33(2) PCT gegenüber D2.

D2 beschreibt ausdrücklich eine Methode zur Reduzierung des Restmonomeren-Gehalts (D2: [0001], [0002], [0014], [0020], Anspruch 5). Es ist korrekt, daß zusätzlich auch ein geringer Formaldehyd-Gehalt erreicht werden soll. Dies steht jedoch nicht im Widerspruch zur Offenbarung der vorliegenden Anmeldung. Die beanspruchte Nachbehandlung ist nichts anderes als eine weitere Polymerisation und kann deshalb auch unter denselben Bedingungen durchgeführt werden, das heißt, daß auch dieselben Reaktionsbedingungen gelten, wie sie für die Herstellung des Emulsionspolymerisates angegeben sind. Die Passagen [0001], [0002], [0008], [0010] - [0012] und [0014] des Dokumentes D2 sind somit neuheitsschädlich für den Gegenstand der geänderten Ansprüche 1-4, 7, 8 und 10-24.

### 3.3. Neuheit gegenüber D3

Der beanspruchte Gegenstand gemäß unabhängigem Anspruch 1 ist auch nicht neu im Sinne von Artikel 33(2) PCT gegenüber D3.

D3 beschreibt ausdrücklich eine Methode zur Reduzierung des Restmonomeren-Gehalts (D3: Anspruch 8). Gemäß der Lehre des Dokumentes D3 können sowohl wasserlösliche als auch öllösliche Oxidationsmittel verwendet werden. Bei dem explizit beschriebenen Benzoylperoxid (D3: Sp 2/Z 61-62) handelt es sich um eine öllösliche Verbindung. Darüber hinaus sind die Ansprüche der vorliegenden Anmeldung keineswegs nur auf öllösliche Oxidationsmittel beschränkt. Die beanspruchte Nachbehandlung ist nichts anderes als eine weitere Polymerisation und kann deshalb auch unter denselben Bedingungen durchgeführt werden, das heißt, daß auch dieselben Reaktionsbedingungen gelten, wie sie für die Herstellung des Emulsionspolymerisates angegeben sind. D3 erwähnt ausdrücklich, daß die Nachbehandlung bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden kann (D3: Sp 5/Z 14-30).

Die Passagen Spalte 2/Zeile 57 - Sp 3/Z 15, Sp 4/Z 4-54 und Sp 5/Z 4-30 des Dokumentes D3 sind somit neuheitsschädlich für den Gegenstand der geänderten Ansprüche 1-4, 7, 8 und 11-24.

### 3.4. Ansprüche 6 und 9

Der Gegenstand der geänderten Ansprüche 6 und 9 ist somit neu gegenüber dem zitierten Stand der Technik D1, D2 und D3 im Sinne des Artikels 33(2) PCT.

#### 4. Erfinderische Tätigkeit

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT

4.1. Ansprüche 1-5, 7, 8 und 10-24 Erfinderische Tätigkeit bei Ansprüchen 1-5, 7, 8 und 10-24 kann nicht diskutiert werden, solange die Neuheit dieser Ansprüche nicht hergestellt worden ist.

### 4.2. Ansprüche 6 und 9

Der nächste Stand der Technik ist D1. D1 beschreibt Nachbehandlungsverfahren mittels Zugabe von Percarbonaten oder Perestern als Oxidationsmittel zur Verringerung des Restmonomerengehaltes.

Das zu lösende Problem ist die Bereitstellung eines weiteren Verfahrens zur Absenkung des Restmonomerengehaltes in wäßrigen Polymerdispersionen. Die Anmelderin löst das Problem durch Zugabe von Perketalen als Oxidationsmittel (geänderter Anspruch 6) oder durch Verwendung einer Mischung aus 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäuredinatriumsalz (50-60 Gew-%), Natriumsulfit (30-35 Gew-%) und 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäuredinatriumsalz (10-15 Gew-%) als Reduktionsmittel.

Derartige Problemlösungen sind weder im nächsten Stand der Technik D1 noch in einer Kombination von D1 mit D2 und/oder D3 beschrieben. Deshalb wäre der Gegenstand der Ansprüche 6 und 9 erfinderisch im Sinne von Artikel 33(3) PCT.

- 4.3. Da sich die Anmelderin jedoch nicht auf den Gegenstand der Ansprüche 6 und 9 eingeschränkt hat, konnte erfinderische Tätigkeit nicht für den gesamten Anspruchssatz hergestellt werden. Folglich erfüllt die Anmeldung in ihrer Gesamtheit nicht die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT.
- 5. Gewerbliche Anwendbarkeit Die gewerbliche Anwendbarkeit der Erfindung gemäß Artikel 33(4) PCT ist auf dem Gebiet der Herstellung restmonomerenfreier Polymere gegeben.
- Die Anmeldung erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(1) PCT nicht. 6.



. 10

20

25

30



### Patentansprüche

202em03.wo

- 1. Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch chemische Nachbehandlung, dadurch gekennzeichnet, dass man die Nachbehandlung in der wässrigen Polymerdispersion unter Zugabe eines Redoxsystems bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 100°C durchführt, das aus Komponenten a), b) und gegebenenfalls c) besteht, wobei
  - a) aus 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Monomeren, mindestens eines Oxidationsmittels auf Basis eines organischen Peroxides aus der Klasse der
  - a1) Perester mit der allgemeinen chemischen Formel

15  $R^1$ -CO-O- $R^2$ , (1a)

in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, Aralkyl, R<sup>3</sup>CO oder R<sup>3</sup>OCO bedeuten, worin R<sup>3</sup> gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl oder Aryl bedeuten und/oder a2) Percarbonate mit der allgemeinen chemischen Formel

R<sup>4</sup>-O-CO-O-O-R<sup>5</sup>. (1b)

in der R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, Aralkyl, R<sup>6</sup>CO oder R<sup>6</sup>OCO bedeuten, worin R<sup>6</sup> gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl oder Aryl bedeuten, wobei die Reste R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> wiederum selbst Percarbonate enthalten können, und/oder a3) Perketale mit der allgemeinen chemischen Formel

 $R^7$ -O-O-CR $^9$ R $^{10}$ -OO-R $^8$ , (1c)

in der R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl und R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl,





FR0308560

Cycloalkyl, Aralkyl, R<sup>11</sup>CO, R<sup>11</sup>OCO bedeuten, worin R<sup>11</sup> gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl oder Aryl bedeuten, besteht sowie

b) aus 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Monomeren, mindestens eines Reduktionsmittels aus der Gruppe der Sulfinsäuren oder deren Salzen mit der Struktur

### $MO-SO-CR^{12}R^{13}R^{14}$ (2)

10

15

20

25

30

5

worin M Wasserstoff, NH<sub>4</sub>, ein einwertiges Metallion oder ein Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen Ia, II a, II b, IV a oder VIII b des Periodensystems ist,

mit  $R^{12}$  = OH,  $NR^{15}R^{16}$  mit  $R^{15}$  und  $R^{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,

mit  $R^{13}$  = Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe, wobei diese Gruppen 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, OH, O- $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Halogen und  $CF_3$ ,

mit  $R^{14}$  = COOM, SO<sub>3</sub>M, COR<sup>15</sup>, CONR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, COOR<sup>15</sup>, wobei M, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen oder, wenn R<sup>13</sup> für Aryl steht, dieses gegebenenfalls wie oben angegeben substituiert sein kann, R<sup>14</sup> auch für H steht, und den Salzen davon, und

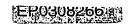
- c) gegebenenfalls aus katalytischen Mengen eines mehrwertigen Metallions, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Redoxsystem zusätzlich zu Komponenten a) und b) noch katalytische Mengen eines mehrwertigen Metallions enthält, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Perester eingesetzt werden.





15

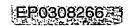
20



- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Perester t-Butylperbenzoat, t-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat und/oder t-Butylperoxy-2ethylhexanoat, besonders bevorzugt t-Butylperbenzoat, eingesetzt werden.
- 5 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Percarbonate eingesetzt werden, insbesondere 1-(2-Ethylhexanoylperoxy)-1,3dimethylbutylperoxypivalat, Di(2-ethylhexyl)peroxy-dicarbonat, 2,5-Dimethyl-2,5di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, t-Amylperoxy 2-Ethylhexylcarbonat, t-Butylperoxy-isopropyl-carbonat und/oder t-Butylperoxy 2-ethylhexylcarbonat.
  - 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Perketale eingesetzt werden, insbesondere 1,1-Di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,2-Di(4,4-di(tert-butylperoxy)cyclohexyl)-propan, 1,1-Di(tert-butylperoxy)cyclohexan, 2,2-Di(tert-butylperoxy)butan und/oder 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan.
  - 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel 2-Hydroxyphenyl-hydroxymethyl-sulfinsäure oder deren Natriumsalz, 4-Methoxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure oder deren Natriumsalz, 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure oder deren Dinatrium- oder Zinksalz oder 2-Hydroxy-2-Sulfinatopropionsäure oder deren Dinatriumsalz eingesetzt werden, vorzugsweise das Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure.
- 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an zugesetztem Oxidationsmittel im Bereich von 0,02 bis 3 Gew.-% liegt, bevorzugt von 0,02 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomeren, und dass die Menge an zugesetztem Reduktionsmittel im Bereich von 0,02 bis 3 Gew.-% liegt, bevorzugt von 0,02 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomeren.
  - 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel aus einer Mischung aus 2-Hydroxy-2-sulfinatoessig-säuredinatriumsalz in einer







Menge im Bereich von 50 bis 60 Gew.-%, Natriumsulfit in einer Menge im Bereich von 30 bis 35 Gew.-% und 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäuredinatriumsalz in einer Menge im Bereich von 10 bis 15 Gew.-% besteht, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

5

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Oxidationsmittel und das Reduktionsmittel als Komponenten zur Nachbehandlung der Polymerdispersion nacheinander in separaten Zuläufen zuführt.

10

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Komponente dosiert zugeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das mindestens eine der Komponenten portionsweise zugeführt wird.

- 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zuerst das Oxidationsmittel und danach das Reduktionsmittel zugeführt wird.
- 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel dosiert zugeführt wird.
  - 15. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallionen zur Nachbehandlung der Polymerdispersion nach dem Oxidations- und dem Reduktionsmittel zusetzt.
  - 16. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallionen zur Nachbehandlung nach dem Oxidationsmittel und zusammen mit dem Reduktionsmittel zusetzt.

30

25

17. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als mehrwertige Metallionen Eisenionen einsetzt.





15·

20



- 18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur während der Nachbehandlung im Bereich von 30 bis 90°C, besonders bevorzugt von 30 bis 85°C.
- 5 19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Nachbehandlung unter einem Druck im Bereich von ≤ 1 MPa durchführt.
  - 20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Nachbehandlung bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 9 durchführt.
  - 21. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es an einer Polymerdispersion mit einer Viskosität im Bereich von größer/gleich 100 mPa-s durchgeführt wird, bevorzugt von größer/gleich 1000 mPa-s, besonders bevorzugt von größer/gleich 2000 mPa-s, insbesondere von größer/gleich 5000 mPa-s.
    - 22. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es an einer Polymerdispersion durchgeführt wird, die als polymerisierbare Monomere Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, insbesondere Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinyllaurat, Vinylstearat und/oder Versaticsäurevinylester enthält, vorzugsweise Vinylacetat.
- 23. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es an einer Polymerdispersion durchgeführt wird, die als polymerisierbare Monomere Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β-monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, isobutyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-dinbutylester oder Nitrile α,β-monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere Acrylnitril enthält.





24. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es an einer Polymerdispersion durchgeführt wird, die als polymerisierbare Monomere aromatische oder aliphatische α-β-ungesättigte, gegebenenfalls halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, α-Methylstyrol und/oder o-Chlorstyrol enthält, wobei Ethen und Styrol bevorzugt sind.